(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-108403
(P2012-108403A)
(43)公開日　平成24年6月7日(2012.6.7)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03F 7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601	2H125
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	503A	
C08F 20/00	(2006.01)	C08F	20/00	510	
H01L 21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502R	

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 40 頁）

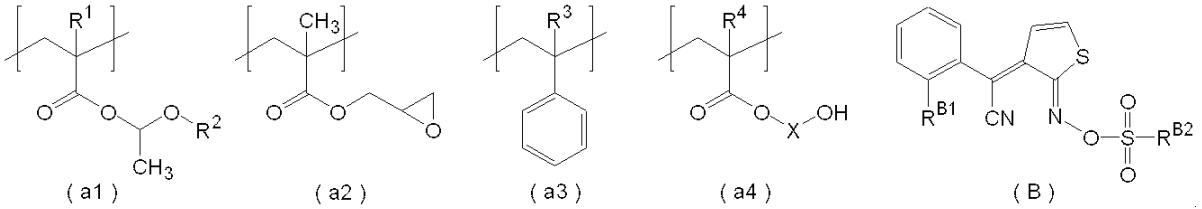
(21)出願番号　特願2010-258610 (P2010-258610)
(22)出願日　平成22年11月19日 (2010.11.19)

(71)出願人　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100101719
弁理士　野口　恭弘
(74)代理人　100142295
弁理士　深海　明子
(72)発明者　安藤　豪
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内
(72)発明者　柏木　大助
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物、硬化膜の形成方法、硬化膜、有機ＥＬ表示装置、及び、液晶表示装置

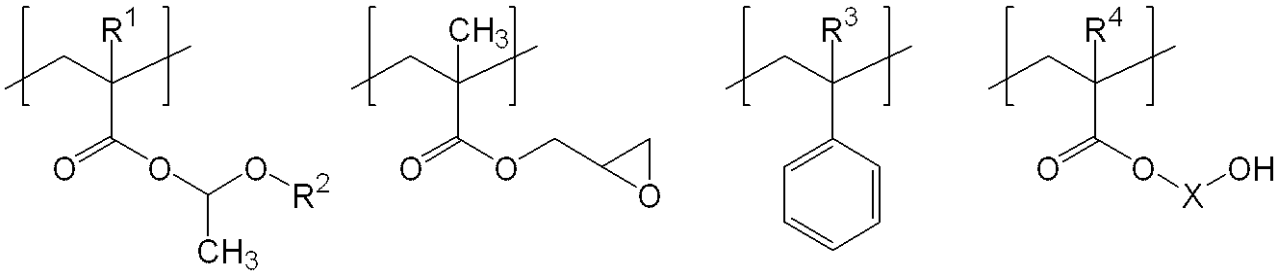
(57)【要約】
【課題】モノエタノールアミンの吸着量の少ない硬化膜を形成可能な感光性樹脂組成物を提供すること。また、前記感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法、前記形成方法により形成された硬化膜、並びに、前記硬化膜を含む有機ＥＬ表示装置及び液晶表示装置を提供すること。
【解決手段】（成分Ａ）式（ａ１）～式（ａ４）で表される構成単位を少なくとも有する共重合体、（成分Ｂ）式（Ｂ）で表されるオキシムスルホネート化合物、及び、（成分Ｃ）溶剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、前記感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法、前記形成方法により形成された硬化膜、並びに、前記硬化膜を含む有機ＥＬ表示装置及び液晶表示装置。



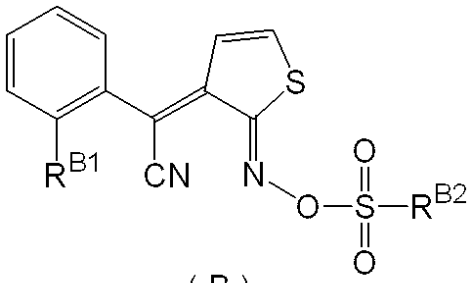
（a1）　（a2）　（a3）　（a4）　（Ｂ）

【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（成分Ａ）式（ａ１）～式（ａ４）で表される構成単位を少なくとも有する共重合体、
（成分Ｂ）式（Ｂ）で表されるオキシムスルホネート化合物、及び、
（成分Ｃ）溶剤を含有することを特徴とする
感光性樹脂組成物。
【化１】



（ａ1）　（ａ2）　（ａ3）　（ａ4）
（式中、R^1、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R^2は炭素数１～６のアルキル基又は炭素数４～７のシクロアルキル基を表し、Ｘは炭素数２～１１のアルキレン基を表す。）
【化２】



（Ｂ）
（式中、R^{B1}は水素原子又はメチル基を表し、R^{B2}は炭素数１～８のアルキル基、ｐ－トルイル基、フェニル基、カンホリル基、トリフルオロメチル基又はノナフルオロブチル基を表す。）
【請求項２】
化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。
【請求項３】
前記R^2が、エチル基又はシクロヘキシル基である、請求項１又は２に記載の感光性樹脂組成物。
【請求項４】
前記R^{B1}が、メチル基である、請求項１～３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。
【請求項５】
前記R^{B2}が、ｎ－プロピル基、ｎ－オクチル基、ｐ－トルイル基又はカンホリル基である、請求項１～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。
【請求項６】
（１）請求項１～５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程、
（２）塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程、
（３）溶剤が除去された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する露光工程、
（４）露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程、及び、
（５）現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストベーク工程、
を含む硬化膜の形成方法。
【請求項７】

前記現像工程後、前記ポストベーク工程前に、現像された感光性樹脂組成物を全面露光する工程を含む、請求項６に記載の硬化膜の形成方法。
【請求項８】
請求項６又は７に記載の方法により形成された硬化膜。
【請求項９】
層間絶縁膜である、請求項８に記載の硬化膜。
【請求項１０】
請求項８又は９に記載の硬化膜を具備する有機ＥＬ表示装置。
【請求項１１】
請求項８又は９に記載の硬化膜を具備する液晶表示装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、感光性樹脂組成物、硬化膜の形成方法、硬化膜、有機ＥＬ表示装置、及び、液晶表示装置に関する。
更に詳しくは、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の平坦化膜、保護膜や層間絶縁膜の形成に好適な、ポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜の形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、有機ＥＬなどの電子部品においては、一般に、電子部品表面の平坦性を付与するための平坦化膜、電子部品の劣化や損傷を防ぐための保護膜や絶縁性を保つための層間絶縁膜を形成する際に感光性樹脂組成物が使用される。例えば、ＴＦＴ型液晶表示素子は、ガラス基板上に偏光板を設け、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）等の透明導電回路層及び薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を形成し、層間絶縁膜で被覆して背面板とする一方、ガラス基板上に偏光板を設け、必要に応じてブラックマトリックス層及びカラーフィルタ層のパターンを形成し、更に透明導電回路層、層間絶縁膜を順次形成して上面板とし、この背面板と上面板とをスペーサーを介して対向させて両板間に液晶を封入して製造される。
層間絶縁膜用の高感度の感光性樹脂組成物として、例えば、特許文献１及び２には、アセタール構造並びにエポキシ基又は架橋性基を含有する樹脂、酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型の感放射線性樹脂組成物が提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００４－２６４６２３号公報
【特許文献２】特開２００９－９８６１６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明者等が検討を行った結果、有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置などの表示装置において、層間絶縁膜に種々の化学物質が反応及び／又は吸着すると、表示装置製造工程で種々の化学物質を取り込み、それが表示装置完成後に徐々に放出され、表示装置の信頼性に悪影響を及ぼすことを見いだした。よって、層間絶縁膜は、表示装置の信頼性に深く関わる部材であり、種々の化学物質と反応及び／又は吸着しないことが求められる。
反応及び吸着性の指標としては、モノエタノールアミンの吸着量を用いることができること、及び、この吸着量が少ない層間絶縁膜を用いると、信頼性に優れた表示装置を作製できることを本発明者等は見いだした。
しかしながら、従来の感光性樹脂組成物においては、層間絶縁膜のモノエタノールアミンの吸着量を低減する手段は知られていなかった。

また、層間絶縁膜を形成する際に用いられる感光性樹脂組成物としては、生産性向上のため、感度に優れていることが求められる。

【０００５】

本発明が解決しようとする課題は、モノエタノールアミンの吸着量の少ない硬化膜を形成可能な感光性樹脂組成物を提供することである。

また、本発明が解決しようとする他の課題は、前記感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法、前記形成方法により形成された硬化膜、並びに、前記硬化膜を含む有機ＥＬ表示装置、及び、液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

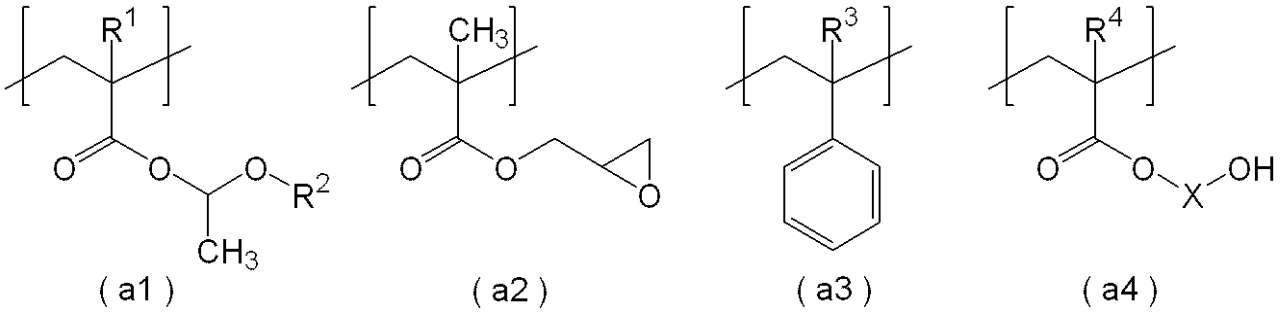
【０００６】

本発明の上記課題は、以下の＜１＞、＜６＞、＜８＞、＜１０＞又は＜１１＞に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である＜２＞～＜５＞、＜７＞及び＜９＞とともに以下に記載する。

＜１＞（成分Ａ）式（ａ１）～式（ａ４）で表される構成単位を少なくとも有する共重合体、（成分Ｂ）式（Ｂ）で表されるオキシムスルホネート化合物、及び、（成分Ｃ）溶剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

【０００７】

【化１】

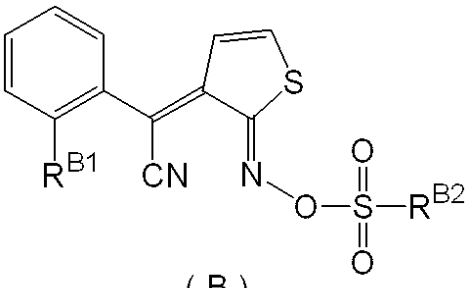


（ａ１）　（ａ２）　（ａ３）　（ａ４）

（式中、R^1、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R^2は炭素数１～６のアルキル基又は炭素数４～７のシクロアルキル基を表し、Ｘは炭素数２～１１のアルキレン基を表す。）

【０００８】

【化２】



（Ｂ）

（式中、R^{B1}は水素原子又はメチル基を表し、R^{B2}は炭素数１～８のアルキル基、ｐ－トルイル基、フェニル基、カンホリル基、トリフルオロメチル基又はノナフルオロブチル基を表す。）

【０００９】

＜２＞化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物である、上記＜１＞に記載の感光性樹脂組成物、

＜３＞前記R^2が、エチル基又はシクロヘキシル基である、上記＜１＞又は＜２＞に記載の感光性樹脂組成物、

＜４＞前記R^{B1}が、メチル基である、上記＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物、

＜５＞前記R^{B2}が、ｎ－プロピル基、ｎ－オクチル基、ｐ－トルイル基又はカンホリル

基である、上記＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。
＜６＞（１）上記＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程、（２）塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程、（３）溶剤が除去された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する露光工程、（４）露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程、及び、（５）現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストベーク工程、を含む硬化膜の形成方法、
＜７＞前記現像工程後、前記ポストベーク工程前に、現像された感光性樹脂組成物を全面露光する工程を含む、上記＜６＞に記載の硬化膜の形成方法、
＜８＞上記＜６＞又は＜７＞に記載の方法により形成された硬化膜、
＜９＞層間絶縁膜である、上記＜８＞に記載の硬化膜、
＜１０＞上記＜８＞又は＜９＞に記載の硬化膜を具備する有機ＥＬ表示装置、
＜１１＞上記＜８＞又は＜９＞に記載の硬化膜を具備する液晶表示装置。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、モノエタノールアミンの吸着量の少ない硬化膜を形成可能な感光性樹脂組成物を提供することができた。
また、本発明が解決しようとする他の課題は、前記感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法、前記形成方法により形成された硬化膜、並びに、前記硬化膜を含む有機ＥＬ表示装置、及び、液晶表示装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明の感光性樹脂組成物を用いた硬化膜を絶縁膜、平坦化膜として適用した有機ＥＬ表示装置の一例の構成を示す模式的断面図である。
【図２】本発明の感光性樹脂組成物を用いた硬化膜を適用した液晶表示装置の一例を示す構成を示す模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳細に説明する。
なお、本発明において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表し、「上限～下限」の記載は、「上限以下、下限以上」を表す。すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。
また、本発明において、「（成分Ａ）式（ａ１）～式（ａ４）で表される構成単位を少なくとも有する共重合体」等を、単に「成分Ａ」等ともいう。

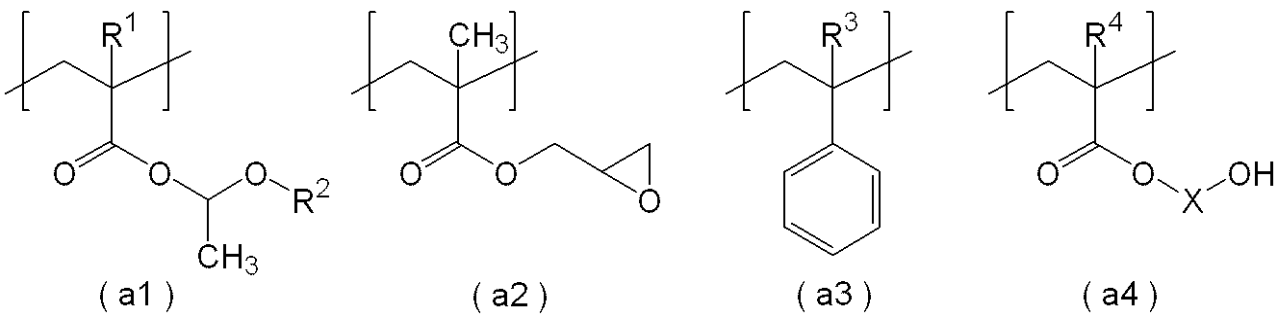
【００１３】

（感光性樹脂組成物）

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ａ）式（ａ１）～式（ａ４）で表される構成単位を少なくとも有する共重合体、（成分Ｂ）式（Ｂ）で表されるオキシムスルホネート化合物、及び、（成分Ｃ）溶剤を含有することを特徴とする。

【００１４】

【化３】



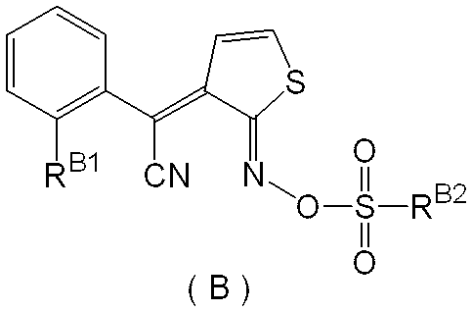
（ａ１）　（ａ２）　（ａ３）　（ａ４）

（式中、R^1、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R^2は炭素数１～６のアルキル基又は炭素数４～７のシクロアルキル基を表し、Ｘは炭素数２～１１の

アルキレン基を表す。）

【００１５】

【化４】



（Ｂ）

（式中、R^{B1}は水素原子又はメチル基を表し、R^{B2}は炭素数１～８のアルキル基、ｐ－トルイル基、フェニル基、カンホリル基、トリフルオロメチル基又はノナフルオロブチル基を表す。）

【００１６】

また、本発明の感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物であり、化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物（化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物）であることが好ましい。

なお、本明細書中においては、露光後の加熱処理（Post Exposure Baking）をＰＥＢと称することがある。

【００１７】

以下、感光性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

なお、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

【００１８】

（成分Ａ）式（ａ１）～式（ａ４）で表される構成単位を少なくとも有する共重合体

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ａ）式（ａ１）～式（ａ４）で表される構成単位を少なくとも有する共重合体を含有する。

成分Ａは、式（ａ１）で表される構成単位を、１種単独で有していても、２種以上を有していてもよい。式（ａ２）～式（ａ４）で表される構成単位についても、同様である。

また、成分Ａは、式（ａ１）～式（ａ４）で表される構成単位以外の構成単位を有していてもよい。

なお、「式（ａ１）で表される構成単位」等を「構成単位（ａ１）」等ともいう。

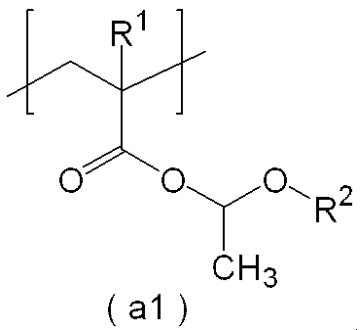
【００１９】

＜式（ａ１）で表される構成単位＞

成分Ａは、式（ａ１）で表される構成単位を少なくとも有する。

【００２０】

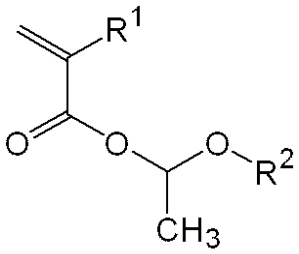
【化５】



（ａ１）

（式中、R^{1}は水素原子又はメチル基を表し、R^{2}は炭素数１～６のアルキル基又は炭素数４～７のシクロアルキル基を表す。）

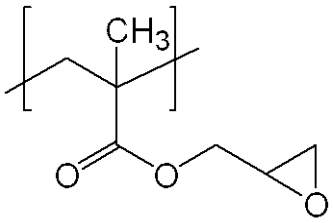
【００２１】
前記式（ａ１）におけるR^1は、重合時における各モノマーの重合速度の均一性の観点から、メチル基が好ましい。
前記式（ａ１）におけるR^2は、感度の観点から、炭素数２～４のアルキル基又は炭素数５又は６のシクロアルキル基であることが好ましく、エチル基又はシクロヘキシル基であることがより好ましい。
【００２２】
前記式（ａ１）で表される構成単位における－ＣＯＯＣＨ（CH_3）OR^2の部分構造は、酸により分解、例えば、活性光線の露光によって成分Ｂから生じた酸により分解し、－ＣＯＯＨ（カルボキシ基）を生じる。新たにカルボキシ基が生じることにより、アルカリ可溶性が増大し、露光部分が可溶になり、現像を行うことができる。また、未露光部においても、後述するポストベーク工程における熱処理により、前記部分構造が分解し、カルボキシ基を生じる。生じたカルボキシ基は、式（ａ２）で表される構成単位のエポキシ基と反応することにより架橋を形成することができる。
【００２３】
前記式（ａ１）で表される構成単位を形成するモノマーとしては、下記式（ａ１’）で表される化合物が好ましく例示できる。
【００２４】
【化６】



(a1')

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、R^2は炭素数１～６のアルキル基又は炭素数４～７のシクロアルキル基を表す。）
【００２５】
式（ａ１’）におけるR^1及びR^2は、前記式（ａ１）におけるR^1及びR^2とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。
式（ａ１）で表される構成単位は、前記式（ａ１’）で表される化合物を重合して形成しても、アクリル酸やメタクリル酸を重合した後、高分子反応により－ＣＨ（CH_3）OR^2を導入してもよいが、前記式（ａ１’）で表される化合物を重合して形成することが好ましい。前記式（ａ１’）で表される化合物を重合して形成した場合、成分Ａにおいて式（ａ１）で表される構成単位は、式（ａ１）で表されるモノマー単位でもある。
【００２６】
＜式（ａ２）で表される構成単位＞
成分Ａは、式（ａ２）で表される構成単位を少なくとも有する。
式（ａ２）で表される構成単位のエポキシ基は、後述するポストベーク工程における熱処理により、系中のカルボキシ基と反応して、又は、エポキシ基同士で反応して架橋を形成することができる。
【００２７】

【化７】



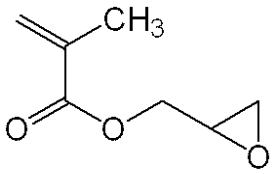
(a2)

【００２８】

前記式（ａ２）で表される構成単位を形成するモノマーとしては、下記式（ａ２’）で表される化合物が好ましく例示できる。

【００２９】

【化８】



(a2')

【００３０】

式（ａ２）で表される構成単位は、前記式（ａ２’）で表される化合物を重合して形成しても、メタクリル酸を重合した後、高分子反応によりグリシジル基を導入してもよいが、前記式（ａ２’）で表される化合物を重合して形成することが好ましい。前記式（ａ２’）で表される化合物を重合して形成した場合、成分Ａにおいて式（ａ２）で表される構成単位は、式（ａ２）で表されるモノマー単位でもある。

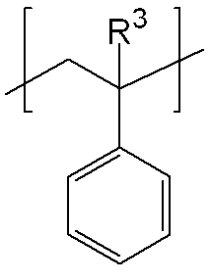
【００３１】

＜式（ａ３）で表される構成単位＞

成分Ａは、式（ａ３）で表される構成単位を少なくとも有する。

【００３２】

【化９】



(a3)

（式中、R^3は水素原子又はメチル基を表す。）

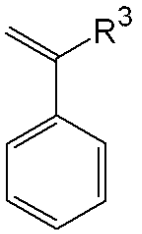
【００３３】

前記式（ａ３）におけるR^3は、重合時における各モノマーの重合速度の均一性の観点から、水素原子であることが好ましい。

前記式（ａ３）で表される構成単位を形成するモノマーとしては、下記式（ａ３’）で表される化合物が好ましく例示できる。

【００３４】

【化１０】



（ａ3'）

【００３５】

式（ａ３’）におけるR^3は、前記式（ａ３）におけるR^3と同義であり、好ましい態様も同様である。

式（ａ３）で表される構成単位は、前記式（ａ３’）で表される化合物を重合して形成することが好ましい。前記式（ａ３’）で表される化合物を重合して形成した場合、成分Ａにおいて式（ａ３）で表される構成単位は、式（ａ３）で表されるモノマー単位でもある。

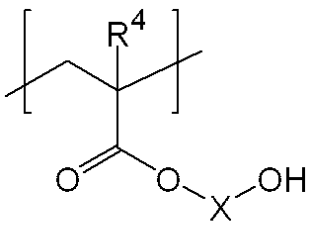
【００３６】

＜式（ａ４）で表される構成単位＞

成分Ａは、式（ａ４）で表される構成単位を有する。式（ａ４）で表される構成単位を少なくとも有することにより、現像性に優れる。

【００３７】

【化１１】



（ａ4）

（式中、R^4は水素原子又はメチル基を表し、Ｘは炭素数２～１１のアルキレン基を表す。）

【００３８】

前記式（ａ４）におけるR^4は、重合時における各モノマーの重合速度の均一性の観点から、メチル基が好ましい。

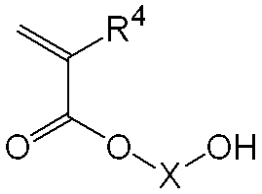
前記式（ａ４）におけるＸは、炭素数２～８のアルキレン基であることが好ましく、炭素数２～４のアルキレン基であることがより好ましく、エチレン基であることが特に好ましい。また、前記Ｘにおけるアルキレン基は、直鎖アルキレン基であっても、分岐アルキレン基であってもよい。

【００３９】

前記構成単位（ａ４）を形成するモノマーとしては、下記式（ａ４’）で表される化合物がより好ましく例示できる。

【００４０】

【化１２】



（ａ4'）

【００４１】

式（ａ４’）におけるＲ[4]及びＸは、前記式（ａ４）におけるＲ[4]及びＸとそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。

【００４２】

＜その他の構成単位＞

成分Ａは、本発明の効果を妨げない範囲で、前記構成単位（ａ１）～（ａ４）以外の構成単位（以下、適宜「構成単位（ａ５）」ともいう。）を含有してもよい。

構成単位（ａ５）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体としては、特に限定されないが、例えば、特開２００４－２６４６２３号公報の段落００２１～００２４に記載の化合物を挙げることができる（ただし、前述の構成単位（ａ１）～（ａ４）を除く。）。

好ましい構成単位（ａ５）、及び、構成単位（ａ５）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体として好ましい態様を具体的に説明する。

【００４３】

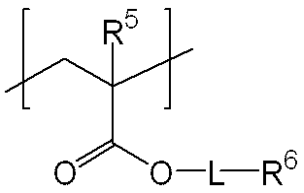
〔脂環構造を有する構成単位（ａ５－１）〕

成分Ａは、電気特性の観点から、脂環構造を有する構成単位（ａ５－１）を有することが好ましい。

脂環構造を有する構成単位（ａ５－１）としては、下記式（ａ５－１）で表される構成単位であることが好ましい。

【００４４】

【化１３】



（ａ5-1）

（式中、Ｒ[5]は水素原子又はメチル基を表し、Ｒ[6]は脂環基を表し、Ｌは単結合、アルキレン基又はアルキレンオキシ基を表す。）

【００４５】

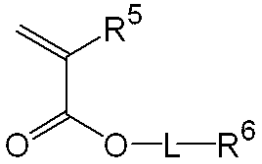
前記式（ａ５－１）におけるＲ[5]は、重合時における各モノマーの重合速度の均一性の観点から、メチル基が好ましい。

前記式（ａ５－１）におけるＲ[6]は、炭素数５～１８の脂環基であることが好ましく、炭素数５～１２の脂環基であることがより好ましく、シクロヘキシル基、２－メチルシクロヘキシル基、トリシクロ［５．２．１．０[2,6]］デカン－８－イル基又はイソボロニル基であることが特に好ましい。

また、前記脂環基における脂肪族環は、縮合環及び／又は橋かけ環であることが好ましく、トリシクロ［５．２．１．０[2,6]］デカン環であることが特に好ましい。

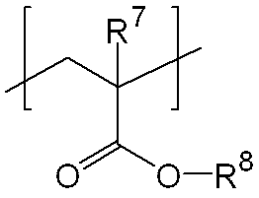
前記式（ａ５－１）におけるＬは、単結合、炭素数１～１０のアルキレン基、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基であることが好ましく、単結合、メチレン基又はエチレンオキシ基であることがより好ましい。

【００４６】
前記脂環構造を有する構成単位（ａ５－１）を形成するモノマーとしては、脂環構造を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましく例示でき、下記式（ａ５’－１）で表される化合物がより好ましく例示できる。
【００４７】
【化１４】



（ａ5'-1）

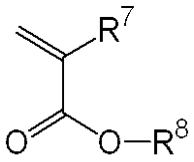
【００４８】
式（ａ５’－１）におけるR^5、R^6及びＬは、前記式（ａ５－１）におけるR^5、R^6及びＬとそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。
式（ａ５’－１）で表される化合物の具体例としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
中でも、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレートが最も好ましい。
なお、本発明において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」及び「メタクリル」のいずれか一方、又は、その両方を含む語であり、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」のいずれか一方、又は、その両方を含む語である。
【００４９】
〔カルボン酸アルキルエステル残基を有する構成単位（ａ５－２）〕
成分Ａは、透明性の観点から、カルボン酸アルキルエステル残基を有する構成単位（ａ５－２）を有することが好ましい。
カルボン酸アルキルエステル残基を有する構成単位（ａ５－２）としては、下記式（ａ５－２）で表される構成単位であることが好ましい。
【００５０】
【化１５】



（ａ5-2）

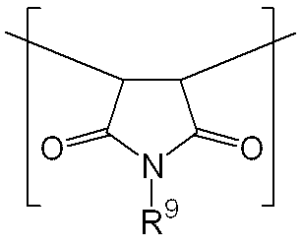
（式中、R^7は水素原子又はメチル基を表し、R^8は炭素数１～１２のアルキル基を表す。）
【００５１】
前記式（ａ５－２）におけるR^7は、重合時における各モノマーの重合速度の均一性の観点から、メチル基が好ましい。
前記式（ａ５－２）におけるR^8は、炭素数１～８のアルキル基であることが好ましく、炭素数１～４のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。また、前記R^8におけるアルキル基は、直鎖であっても、分岐を有していてもよい。

【００５２】
前記カルボン酸アルキルエステル残基を有する構成単位（ａ５－２）を形成するモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート化合物が好ましく例示でき、下記式（ａ５’－２）で表される化合物がより好ましく例示できる。
【００５３】
【化１６】



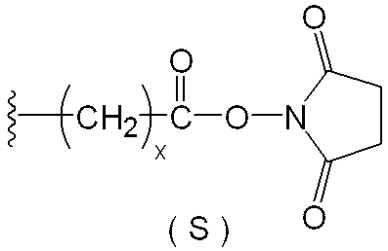
（a5'-2）

【００５４】
式（ａ５’－２）におけるR^7及びR^8は、前記式（ａ５－２）におけるR^7及びR^8とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。
【００５５】
〔マレイミド残基を有する構成単位（ａ５－３）〕
成分Ａは、熱硬化性の観点から、マレイミド残基を有する構成単位（ａ５－３）を有することが好ましい。
マレイミド残基を有する構成単位（ａ５－３）としては、下記式（ａ５－３）で表される構成単位であることが好ましい。
【００５６】
【化１７】



（a5-3）

（式中、R^9は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は下記式（Ｓ）で表される基を表す。）
【００５７】
【化１８】



（Ｓ）

（式中、ｘは２～１０の整数を表し、波線部分は式（ａ５－３）における窒素原子との結合位置を表す。）
【００５８】
前記式（ａ５－３）におけるR^9は、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数５～１２のシクロアルキル基、炭素数６～１２のアリール基又は前記式（Ｓ）で表される基であることが好ましく、ベンジル基、シクロヘキシル基、フェニル基又は前記式（Ｓ）で表される基であることがより好ましい。
前記式（Ｓ）におけるｘは、２～８であることが好ましく、２～７であることがより好

ましい。

前記マレイミド残基を有する構成単位（ａ５－３）を形成するモノマーとしては、下記式（ａ５’－３）で表される化合物が好ましく例示できる。

【００５９】

【化１９】

（ａ5'-3）

【００６０】

式（ａ５’－３）におけるR^9は、前記式（ａ５－３）におけるR^9と同義であり、好ましい態様も同様である。

式（ａ５’－３）で表される化合物の具体例としては、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、ベンジルマレイミド、Ｎ－スクシンイミジル－３－マレイミドベンゾエート、Ｎ－スクシンイミジル－４－マレイミドブチレート、Ｎ－スクシンイミジル－６－マレイミドカプロエート、Ｎ－スクシンイミジル－３－マレイミドプロピオネート、Ｎ－（９－アクリジニル）マレイミド等が挙げられる。中でも、Ｎ－シクロヘキシルマレイミドやＮ－フェニルマレイミドが特に好ましい。

【００６１】

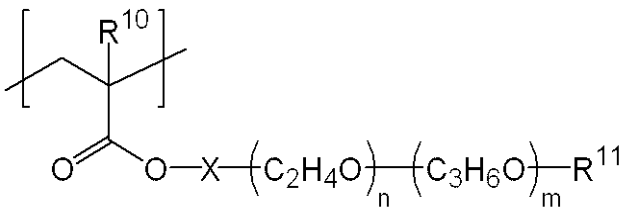
〔ポリエーテル構造を有する構成単位（ａ５－４）〕

成分Ａは、現像性の観点から、ポリエーテル構造を有する構成単位（ａ５－４）を有することが好ましい。

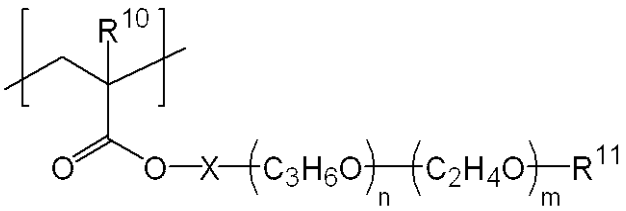
ポリエーテル構造を有する構成単位（ａ５－４）としては、下記式（ａ５－４－１）又は式（ａ５－４－２）で表される構成単位であることが好ましい。

【００６２】

【化２０】



（a5-4-1）



（a5-4-2）

（式中、R^{10}は水素原子又はメチル基を表し、R^{11}は水素原子、炭素数１～１２のアルキル基又はフェニル基を表し、Ｘは単結合又は二価の連結基を表し、ｍ及びｎはそれぞれ独立に、０～５０の整数を表す。ただし、ｍとｎとが共に０となることはない。）

【００６３】

前記式（ａ５－４－１）及び前記式（ａ５－４－２）におけるR^{10}は、重合時における各モノマーの重合速度の均一性の観点から、メチル基が好ましい。

前記式（ａ５－４－１）及び前記式（ａ５－４－２）におけるR^{11}は、炭素数１～８のアルキル基又はフェニル基であることが好ましく、炭素数１～４のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。また、前記R^{11}におけるアルキル基は、直鎖であっても、分岐を有していてもよい。

前記式（ａ５－４－１）及び前記式（ａ５－４－２）におけるＸは、単結合又は炭素数１～５０の二価の連結基であることが好ましく、単結合又は炭素数１～２０のアルキレン基であることがより好ましく、単結合であることが更に好ましい。

前記式（ａ５－４－１）及び前記式（ａ５－４－２）におけるｍ及びｎはそれぞれ独立に、０～４０の整数であることが好ましく、０～２０の整数であることがより好ましい。

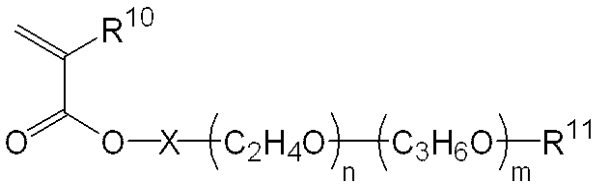
また、前記式（ａ５－４－１）及び前記式（ａ５－４－２）における－C_3H_6O－は、－ＣＨ（CH_3）CH_2O－又は－CH_2CH（CH_3）Ｏ－であることが好ましい。

【００６４】

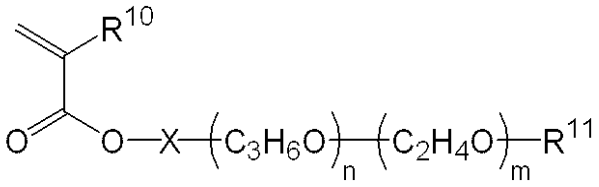
前記ポリエーテル構造を有する構成単位（ａ５－４）を形成するモノマーとしては、下記式（ａ５’－４－１）又は式（ａ５’－４－２）で表される化合物がより好ましく例示できる。

【００６５】

【化２１】



（ａ5'-4-1）



（ａ5'-4-2）

【００６６】

式（ａ５’－４－１）及び式（ａ５’－４－２）におけるR^{10}、R^{11}、Ｘ、ｍ及びｎは、前記式（ａ５－４－１）及び式（ａ５－４－２）におけるR^{10}、R^{11}、Ｘ、ｍ及びｎとそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。

【００６７】

〔カルボキシ基を有する構成単位（ａ５－５）〕

成分Ａは、カルボキシ基を有する構成単位（ａ５－５）を有することが好ましい。

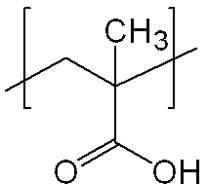
前記カルボキシ基を有する構成単位（ａ５－５）を形成するモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等が挙げられる。

これらの中でも、（メタ）アクリル酸が好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。

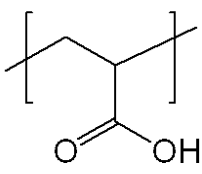
また、カルボキシ基を有する構成単位（ａ５－５）としては、下記式（ａ５－５－１）又は式（ａ５－５－２）で表される構成単位であることが好ましく、下記式（ａ５－５－１）で表される構成単位であることが特に好ましい。

【００６８】

【化２２】



（ａ5-5-1）



（ａ5-5-2）

【００６９】

これら構成単位（ａ５）は、成分Ａ中に、１種単独で有していても、２種以上を有していてもよい。

【００７０】

成分Ａは、その全体が活性光線の露光による現像が可能である限り、酸性基の導入が排除されるものではない。成分Ａに酸性基が導入される場合の例としては、例えば、前記構成単位（ａ５－５－１）及び前記構成単位（ａ５－５－２）などを有する場合が挙げられる。

【００７１】

アミン吸着量低減の観点から、成分Ａにおける構成単位（ａ１）～構成単位（ａ５）を形成するモノマー単位の含有量は、以下の範囲であることが好ましい。

成分Ａを構成する全モノマー単位中、構成単位（ａ１）を形成するモノマー単位の含有

率は、１０～６０モル％が好ましく、２０～６０モル％がより好ましく、３０～５０モル％が更に好ましい。

成分Ａを構成する全モノマー単位中、構成単位（ａ２）を形成するモノマー単位の含有率は、５～５０モル％が好ましく、１０～５０モル％がより好ましく、２０～５０モル％が更に好ましい。

成分Ａを構成する全モノマー単位中、構成単位（ａ３）を形成するモノマー単位の含有率は、１～５０モル％が好ましく、５～５０モル％がより好ましく、１０～３０モル％が更に好ましい。

成分Ａを構成する全モノマー単位中、構成単位（ａ４）を形成するモノマー単位の含有率は、１～５０モル％が好ましく、５～５０モル％がより好ましく、１０～３０モル％が更に好ましい。

成分Ａを構成する全モノマー単位中、構成単位（ａ５）を形成するモノマー単位の含有率は、０～５０モル％が好ましく、０～２０モル％がより好ましく、０～１０モル％が更に好ましい。

また、成分Ａのゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）は、２，０００～１００，０００であることが好ましく、３，０００～５０，０００がより好ましく、４，０００～３０，０００が特に好ましい。

【００７２】

本発明の感光性樹脂組成物は、成分Ａを１種単独又は２種類以上を組み合わせて含有することができる。

本発明の感光性樹脂組成物中における成分Ａの含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、２０～９９重量％であることが好ましく、４０～９７重量％であることがより好ましく、６０～９５重量％であることが更に好ましい。成分Ａの含有量がこの範囲であると、現像した際のパターン形成性が良好となる。なお、感光性樹脂組成物の固形分量とは、溶剤などの揮発性成分を除いた量を表す。

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、成分Ａ以外の樹脂を併用してもよい。ただし、成分Ａ以外の樹脂の含有量は、現像性の観点から成分Ａの含有量より少ない方が好ましい。

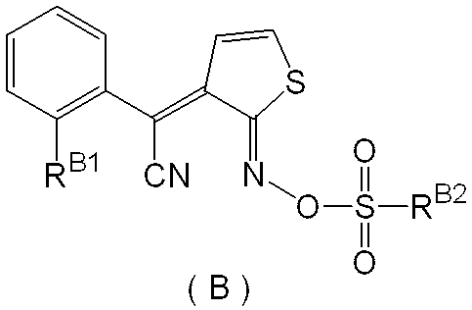
【００７３】

（成分Ｂ）式（Ｂ）で表されるオキシムスルホネート化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｂ）式（Ｂ）で表されるオキシムスルホネート化合物を含有する。

【００７４】

【化２３】



（Ｂ）

（式中、R^{B1}は水素原子又はメチル基を表し、R^{B2}は炭素数１～８のアルキル基、ｐ－トルイル基、フェニル基、カンホリル基、トリフルオロメチル基又はノナフルオロブチル基を表す。）

【００７５】

前記式（Ｂ）におけるR^{B1}は、メチル基であることが好ましい。

前記式（Ｂ）のR^{B2}における炭素数１～８のアルキル基、及び、ノナフルオロブチル基は、直鎖であっても、分岐を有していてもよい。また、前記R^{B2}におけるアルキル基の炭

素数は、１～４であることが好ましく、１～３であることがより好ましい。
また、前記R^{B2}におけるカンホリル（camphoryl）基と硫黄原子との結合位置は、特に制限はないが、１０位であることが好ましい。すなわち、前記カンホリル基は、１０－カンホリル基であることが好ましい。
前記式（Ｂ）におけるR^{B2}は、メチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－オクチル基、ｐ－トルイル基又はカンホリル基が好ましく、ｎ－プロピル基、ｎ－オクチル基、ｐ－トルイル基又はカンホリル基であることがより好ましく、ｎ－プロピル基又はｐ－トルイルであることが特に好ましい。
本発明の感光性樹脂組成物における（成分Ｂ）式（Ｂ）で表されるオキシムスルホネート化合物の含有量は、成分Ａ１００重量部に対して、０．１～１０重量部であることが好ましく、０．５～１０重量部であることがより好ましく、２～７重量部であることが更に好ましい。
【００７６】
（成分Ｃ）溶剤
本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｃ）溶剤を含有する。
本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分である成分Ａ及び成分Ｂ、並びに、更に後述の任意成分を、（成分Ｃ）溶剤に溶解した溶液として調製されることが好ましい。
本発明の感光性樹脂組成物に使用される溶剤としては、公知の溶剤を用いることができ、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エステル類、ケトン類、アミド類、ラクトン類等が例示できる。
更に、本発明の感光性樹脂組成物に使用される溶剤としては、例えば、特開２００９－２５８７２２号公報の段落００７４に記載の溶剤が挙げられる。
これら溶剤は、１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。
本発明に用いることができる溶剤は、１種単独又は２種を併用することが好ましく、２種を併用することがより好ましく、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類とジエチレングリコールジアルキルエーテル類とを併用することが更に好ましい。
【００７７】
本発明の感光性樹脂組成物における成分Ｃの含有量は、成分Ａ１００重量部に対し、５０～３，０００重量部であることが好ましく、１００～２，０００重量部であることがより好ましく、１５０～１，５００重量部であることが更に好ましい。
【００７８】
本発明の感光性樹脂組成物は、上記の成分Ａ～成分Ｃを必須成分として、その他、任意成分を含有していてもよい。任意の成分としては、（成分Ｄ）架橋剤、（成分Ｅ）塩基性化合物、（成分Ｆ）密着改良剤、（成分Ｇ）界面活性剤、（成分Ｈ）増感剤、（成分Ｉ）現像促進剤、（成分Ｊ）酸化防止剤、（成分Ｋ）可塑剤、（成分Ｌ）熱ラジカル発生剤、（成分Ｍ）熱酸発生剤、（成分Ｎ）酸増殖剤等が挙げられる。本発明で使用できる添加剤はこれらに限定されるものではなく、当該分野で公知の種々の添加剤を用いることができる。
【００７９】
（成分Ｄ）架橋剤
本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じ、（成分Ｄ）架橋剤を含有することが好ましい。（成分Ｄ）架橋剤を添加することにより、硬化膜をより強固な膜とすることができる。
（成分Ｄ）架橋剤としては、例えば、以下に述べる分子内に２個以上のエポキシ基若し

くはオキセタニル基を有する化合物、アルコキシメチル基含有架橋剤、又は、少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を添加することができる。

これらの架橋剤の中で、特に好ましいものは、分子内に２個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物である。

【００８０】

＜分子内に２個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物＞

分子内に２個以上のエポキシ基を有する化合物の具体例としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【００８１】

これらは市販品として入手できる。例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ８２７、ＪＥＲ８２８、ＪＥＲ８３４、ＪＥＲ１００１、ＪＥＲ１００２、ＪＥＲ１００３、ＪＥＲ１０５５、ＪＥＲ１００７、ＪＥＲ１００９、ＪＥＲ１０１０（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８６０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５０、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５１、ＥＰＩＣＬＯＮ１０５５（以上、ＤＩＣ（株）製）等であり、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ８０６、ＪＥＲ８０７、ＪＥＲ４００４、ＪＥＲ４００５、ＪＥＲ４００７、ＪＥＲ４０１０（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８３０、ＥＰＩＣＬＯＮ８３５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＬＣＥ－２１、ＲＥ－６０２Ｓ（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、ＪＥＲ１５２、ＪＥＲ１５４、ＪＥＲ１５７Ｓ７０、ＪＥＲ１５７Ｓ６５（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７４０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７４０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７７５（以上、ＤＩＣ（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６５、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７３、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６８０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６９０、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６９５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＥＯＣＮ－１０２０（以上、日本化薬（株）製）等であり、脂肪族エポキシ樹脂としては、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０８０Ｓ、同　ＥＰ－４０８５Ｓ、同　ＥＰ－４０８８Ｓ（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、セロキサイド２０２１Ｐ、セロキサイド２０８１、セロキサイド２０８３、セロキサイド２０８５、ＥＨＰＥ３１５０、ＥＰＯＬＥＡＤ　ＰＢ　３６００、同　ＰＢ　４７００（以上、ダイセル化学工業（株）製）等である。その他にも、ＡＤＥＫＡ　ＲＥＳＩＮ　ＥＰ－４０００Ｓ、同　ＥＰ－４００３Ｓ、同　ＥＰ－４０１０Ｓ、同　ＥＰ－４０１１Ｓ（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、ＮＣ－２０００、ＮＣ－３０００、ＮＣ－７３００、ＸＤ－１０００、ＥＰＰＮ－５０１、ＥＰＰＮ－５０２（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）等が挙げられる。これらは１種単独又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００８２】

これらの中で好ましいものとしては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、及び、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。特にビスフェノールＡ型エポキシ樹脂が好ましい。

【００８３】

分子内に２個以上のオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、アロンオキセタンＯＸＴ－１２１、ＯＸＴ－２２１、ＯＸ－ＳＱ、ＰＮＯＸ（以上、東亞合成（株）製）を用いることができる。

また、オキセタニル基を含む化合物は、単独で又はエポキシ基を含む化合物と混合して使用することができる。

分子内に２個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物の感光性樹脂組成物への添加量は、成分Ａ１００重量部に対し、０．１～５０重量部が好ましく、０．５～３０重量部がより好ましく、１～１０重量部が更に好ましい。

【００８４】

＜アルコキシメチル基含有架橋剤＞
アルコキシメチル基含有架橋剤としては、アルコキシメチル化メラミン、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン、アルコキシメチル化グリコールウリル及びアルコキシメチル化尿素等が好ましい。これらは、それぞれメチロール化メラミン、メチロール化ベンゾグアナミン、メチロール化グリコールウリル、又は、メチロール化尿素のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等を挙げることができるが、アウトガスの発生量の観点から、特にメトキシメチル基が好ましい。
これらのアルコキシメチル基含有架橋剤のうち、アルコキシメチル化メラミン、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン、アルコキシメチル化グリコールウリルが好ましい架橋剤として挙げられ、透明性の観点から、アルコキシメチル化グリコールウリルが特に好ましい。
【００８５】
これらアルコキシメチル基含有架橋剤は、市販品として入手可能であり、例えば、サイメル３００、３０１、３０３、３７０、３２５、３２７、７０１、２６６、２６７、２３８、１１４１、２７２、２０２、１１５６、１１５８、１１２３、１１７０、１１７４、ＵＦＲ６５、３００（以上、三井サイアナミッド（株）製）、ニカラックＭＸ－７５０、－０３２、－７０６、－７０８、－４０、－３１、－２７０、－２８０、－２９０、ニカラックＭＳ－１１、ニカラックＭＷ－３０ＨＭ、－１００ＬＭ、－３９０、（以上、（株）三和ケミカル製）などを好ましく使用することができる。
【００８６】
本発明の感光性樹脂組成物にアルコキシメチル基含有架橋剤を用いる場合のアルコキシメチル基含有架橋剤の添加量は、成分Ａ１００重量部に対して、０．０５～５０重量部であることが好ましく、０．５～１０重量部であることがより好ましい。この範囲で添加することにより、現像時の好ましいアルカリ溶解性と、硬化後の膜の優れた耐溶剤性が得られる。
【００８７】
＜少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物＞
少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物としては、単官能（メタ）アクリレート、２官能（メタ）アクリレート、３官能以上の（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート化合物を好適に用いることができる。
【００８８】
単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられる。
【００８９】
２官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートなどが挙げられる。
【００９０】
３官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイロキシエチル）フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。
【００９１】

これらの少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物は、１種単独又は２種以上を組み合わせて用いられる。

本発明の感光性樹脂組成物における少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の使用割合は、成分Ａ１００重量部に対して、５０重量部以下であることが好ましく、３０重量部以下であることがより好ましい。このような割合で少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を含有させることにより、本発明の感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の耐熱性及び表面硬度等を向上させることができる。少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を加える場合には、後述の熱ラジカル発生剤を添加することが好ましい。

【００９２】

（成分Ｅ）塩基性化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｅ）塩基性化合物を含有することが好ましい。

（成分Ｅ）塩基性化合物としては、化学増幅レジストで用いられるものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、第四級アンモニウムヒドロキシド、及び、カルボン酸の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【００９３】

脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどが挙げられる。

芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、ベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

【００９４】

複素環式アミンとしては、例えば、ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、Ｎ－メチル－４－フェニルピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、４－メチルイミダゾール、２－フェニルベンズイミダゾール、２，４，５－トリフェニルイミダゾール、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、８－オキシキノリン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、４－メチルモルホリン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン、１，８－ジアザビシクロ［５．３．０］－７－ウンデセンなどが挙げられる。

【００９５】

第四級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ－ｎ－ヘキシルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

カルボン酸の第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムアセテート、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムベンゾエートなどが挙げられる。

【００９６】

本発明に用いることができる塩基性化合物は、１種単独で使用しても、２種以上を併用してもよいが、２種以上を併用することが好ましく、２種を併用することがより好ましく、複素環式アミンを２種併用することが更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物における（成分Ｅ）塩基性化合物の含有量は、成分Ａ１００重量部に対して、０．００１～１重量部であることが好ましく、０．００２～０．２重量部であることがより好ましい。

【００９７】

（成分Ｆ）密着改良剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｆ）密着改良剤を含有することが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物に用いることができる（成分Ｆ）密着改良剤は、基板となる無機物、例えば、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、アルミニウム等の金属と絶縁膜との密着性を向上させる化合物である。具体的には、シランカップリング剤、チオール系化合物等が挙げられる。本発明で使用される（成分Ｆ）密着改良剤としてのシランカップリング剤は、界面の改質を目的とするものであり、特に限定することなく、公知のものを使用することができる。

【００９８】

好ましいシランカップリング剤としては、例えば、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリアコキシシラン、γ－グリシドキシプロピルジアルコキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルジアルコキシシラン、γ－クロロプロピルトリアルコキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランが挙げられる。

これらのうち、γ－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、及び、γ－メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましく、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシランが更に好ましい。

【００９９】

これらは１種単独又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらは基板との密着性の向上に有効であるとともに、基板とのテーパ角の調整にも有効である。

本発明の感光性樹脂組成物における（成分Ｆ）密着改良剤の含有量は、成分Ａ１００重量部に対して、０．１～２０重量部が好ましく、０．５～１０重量部がより好ましい。

【０１００】

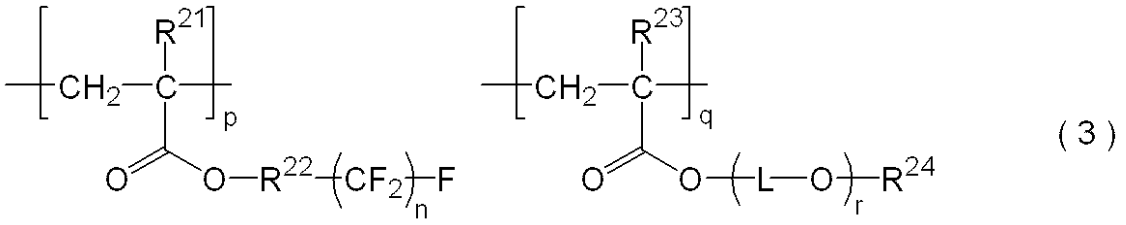
（成分Ｇ）界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤など）

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｇ）界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤など）を含有することが好ましい。

界面活性剤としては、下記に示す構成単位Ａと構成単位Ｂとを含む共重合体（３）を好ましい例として挙げることができる。該共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，０００以上１０，０００以下であることが好ましく、１，５００以上５，０００以下であることがより好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）で測定されるポリスチレン換算の値である。

【０１０１】

【化２４】



（３）

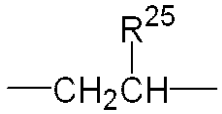
Ａ　　Ｂ

【０１０２】

共重合体（３）中、R^{21}及びR^{23}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、R^{22}は炭素数１以上４以下の直鎖アルキレン基を表し、R^{24}は水素原子又は炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、Ｌは炭素数３以上６以下のアルキレン基を表し、ｐ及びｑは重合比を表す重量百分率であり、ｐは１０重量％以上８０重量％以下の数値を表し、ｑは２０重量％以上９０重量％以下の数値を表し、ｒは１以上１８以下の整数を表し、ｎは１以上１０以下の整数を表す。

構成単位Ｂ中におけるＬは、下記式（４）で表されるアルキレン基であることが好ましい。

【０１０３】
【化２５】



（４）

【０１０４】
式（４）中、R^{25}は炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数１以上３以下のアルキル基が好ましく、炭素数２又は３のアルキル基がより好ましい。
また、ｐとｑとの和（ｐ＋ｑ）は、ｐ＋ｑ＝１００、すなわち、１００重量％であることが好ましい。
【０１０５】
フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤の例として具体的には、特開昭６２－３６６６３号、特開昭６１－２２６７４６号、特開昭６１－２２６７４５号、特開昭６２－１７０９５０号、特開昭６３－３４５４０号、特開平７－２３０１６５号、特開平８－６２８３４号、特開平９－５４４３２号、特開平９－５９８８号、特開２００１－３３０９５３号等の各公報記載の界面活性剤を挙げることができ、市販の界面活性剤を用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えば、エフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、（以上、三菱マテリアル電子化成（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１（以上、住友スリーエム（株）製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｒ０８（以上、ＤＩＣ（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（以上、旭硝子（株）製）、ＰｏｌｙＦｏｘシリーズ（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＫＦ－６０１２（信越化学工業（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤を挙げることができる。また、ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコーン系界面活性剤として用いることができる。
【０１０６】
これら界面活性剤は、１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。また、フッ素系界面活性剤とシリコーン系界面活性剤とを併用してもよい。
本発明の感光性樹脂組成物における（成分Ｇ）界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤など）の添加量は、成分Ａ１００重量部に対して、１０重量部以下であることが好ましく、０．０１～１０重量部であることがより好ましく、０．０１～１重量部であることが更に好ましい。
【０１０７】
（成分Ｈ）増感剤
本発明の感光性樹脂組成物は、前述の成分Ｂとの組み合わせにおいて、その分解を促進させるために、（成分Ｈ）増感剤を添加してもよい。
増感剤は、活性光線又は放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、成分Ｂ等の光酸発生剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより光酸発生剤は化学変化を起こして分解し、酸を生成する。
好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ３５０ｎｍから４５０ｎｍ域に吸収波長を有する化合物を挙げることができる。
【０１０８】
多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンＢ、ローズベンガル）、キサントン類（例えば、キサントン、チオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、ローダシアニン類、オキソノール類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アクリドン類（例えば、アクリドン、１０－ブチル－２－クロロアクリドン）

、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、スチリル類、ベーススチリル類、クマリン類（例えば、７－ジエチルアミノ４－メチルクマリン）。これら増感剤の中でも、活性光線又は放射線を吸収して電子励起状態となり、光酸発生剤への電子移動作用を有する増感剤が好ましく、特に多核芳香族類、アクリドン類、クマリン類、ベーススチリル類が好ましく、アントラセン類が最も好ましい。

【０１０９】

増感剤は、市販のものを用いてもよいし、公知の合成方法により合成してもよい。

増感剤の添加量は、感度、透明性の両立の観点から、成分Ｂ１００重量部に対して、２０～３００重量部が好ましく、３０～２００重量部が特に好ましい。

【０１１０】

（成分Ｉ）現像促進剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｉ）現像促進剤を含有することが好ましい。

（成分Ｉ）現像促進剤としては、現像促進効果のある任意の化合物を使用できるが、カルボキシ基、フェノール性水酸基、及び、アルキレンオキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも１種の構造を有する化合物であることが好ましく、カルボキシ基又はフェノール性水酸基を有する化合物がより好ましく、フェノール性水酸基を有する化合物が特に好ましい。

また、（成分Ｉ）現像促進剤の分子量は、１００～２，０００が好ましく、１５０～１，５００が更に好ましく、１５０～１，０００が特に好ましい。

【０１１１】

現像促進剤の例として、アルキレンオキシ基を有するものとしては、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールのモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールのジメチルエーテル、ポリエチレングリコールグリセリルエステル、ポリプロピレングリコールグリセリルエステル、ポリプロピレングリコールジグリセリルエステル、ポリブチレングリコール、ポリエチレングリコール－ビスフェノールＡエーテル、ポリプロピレングリコール－ビスフェノールＡエーテル、ポリオキシエチレンのアルキルエーテル、ポリオキシエチレンのアルキルエステル、及び、特開平９－２２２７２４号公報に記載の化合物等を挙げることができる。

カルボキシ基を有するものとしては、特開２０００－６６４０６号公報、特開平９－６００１号公報、特開平１０－２０５０１号公報、特開平１１－３３８１５０号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

フェノール性水酸基を有するものとしては、特開２００５－３４６０２４号公報、特開平１０－１３３３６６号公報、特開平９－１９４４１５号公報、特開平９－２２２７２４号公報、特開平１１－１７１８１０号公報、特開２００７－１２１７６６号公報、特開平９－２９７３９６号公報、特開２００３－４３６７９号公報等に記載の化合物を挙げることができる。これらの中でも、ベンゼン環数が２～１０個のフェノール化合物が好適であり、ベンゼン環数が２～５個のフェノール化合物が更に好適である。特に好ましいものとしては、特開平１０－１３３３６６号公報に溶解促進剤として開示されているフェノール性化合物を挙げることができる。

【０１１２】

（成分Ｉ）現像促進剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用することも可能である。

本発明の感光性樹脂組成物における（成分Ｉ）現像促進剤の添加量は、感度と残膜率の観点から、成分Ａ１００重量部に対し、０．１～３０重量部が好ましく、０．２～２０重量部がより好ましく、０．５～１０重量部であることが特に好ましい。

【０１１３】

（成分Ｊ）酸化防止剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｊ）酸化防止剤を含有してもよい。

（成分Ｊ）酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を含有することができる。（成分Ｊ）酸化防止剤を添加することにより、硬化膜の着色を防止できる、又は、分解による膜厚

減少を低減でき、また、耐熱透明性に優れるという利点がある。
　このような酸化防止剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、ヒドラジド類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、糖類、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体などを挙げることができる。これらの中では、硬化膜の着色、膜厚減少の観点から特にフェノール系酸化防止剤が好ましい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。
【０１１４】
　フェノール系酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブＡＯ－６０、アデカスタブＡＯ－８０（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、イルガノックス１０９８（チバジャパン（株）製）が挙げられる。
【０１１５】
　（成分Ｊ）酸化防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．１～６重量％であることが好ましく、０．２～５重量％であることがより好ましく、０．５～４重量％であることが特に好ましい。この範囲にすることで、形成された膜の十分な透明性が得られ、かつ、パターン形成時の感度も良好となる。
　また、酸化防止剤以外の添加剤として、“高分子添加剤の新展開（（株）日刊工業新聞社）”に記載の各種紫外線吸収剤や、金属不活性化剤等を本発明の感光性樹脂組成物に添加してもよい。
【０１１６】
（成分Ｋ）可塑剤
　本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｋ）可塑剤を含有してもよい。
　（成分Ｋ）可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジメチルグリセリンフタレート、酒石酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリアセチルグリセリンなどが挙げられる。
　本発明の感光性樹脂組成物における（成分Ｋ）可塑剤の含有量は、成分Ａ１００重量部に対して、０．１～３０重量部であることが好ましく、１～１０重量部であることがより好ましい。
【０１１７】
（成分Ｌ）熱ラジカル発生剤
　本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｌ）熱ラジカル発生剤を含んでいてもよく、前述の少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物のようなエチレン性不飽和化合物を含有する場合、（成分Ｌ）熱ラジカル発生剤を含有することが好ましい。
　本発明における熱ラジカル発生剤としては、公知の熱ラジカル発生剤を用いることができる。
　熱ラジカル発生剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル発生剤を添加することによって、得られた硬化膜がより強靭になり、耐熱性、耐溶剤性が向上する場合がある。
　好ましい熱ラジカル発生剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物、ビベンジル化合物等が挙げられる。
　（成分Ｌ）熱ラジカル発生剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用することも可能である。
　本発明の感光性樹脂組成物における（成分Ｌ）熱ラジカル発生剤の含有量は、膜物性向上の観点から、成分Ａ１００重量部に対し、０．０１～５０重量部が好ましく、０．１～２０重量部がより好ましく、０．５～１０重量部であることが最も好ましい。
【０１１８】
（成分Ｍ）熱酸発生剤

本発明では、低温硬化での膜物性等を改良するために、（成分Ｍ）熱酸発生剤を使用してもよい。

熱酸発生剤とは、熱により酸が発生する化合物であり、通常、熱分解点が１３０℃～２５０℃、好ましくは１５０℃～２２０℃の範囲の化合物であり、例えば、加熱によりスルホン酸、カルボン酸、ジスルホニルイミドなどの低求核性の酸を発生する化合物である。

発生酸としてはｐＫａが２以下と強い、スルホン酸や電子求引基の置換したアルキルカルボン酸又はアリールカルボン酸、同じく電子求引基の置換したジスルホニルイミドなどが好ましい。電子求引基としてはフッ素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、ニトロ基、シアノ基を挙げることができる。

【０１１９】

また、本発明においては露光光の照射によって実質的に酸を発生せず、熱によって酸を発生するスルホン酸エステルを使用することも好ましい。

露光光の照射によって実質的に酸を発生していないことは、化合物の露光前後でのＩＲスペクトル、ＮＭＲスペクトル測定により、スペクトルに変化がないことで判定することができる。

熱酸発生剤の分子量は、２３０～１，０００であることが好ましく、２３０～８００であることがより好ましい。

【０１２０】

本発明で使用可能なスルホン酸エステルは、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いてもよい。スルホン酸エステルは、例えば、塩基性条件下、スルホニルクロリド乃至はスルホン酸無水物を対応する多価アルコールと反応させることにより合成することができる。

熱酸発生剤の感光性樹脂組成物への含有量は、成分Ａ１００重量部に対し、０．５～２０重量部が好ましく、１～１５重量部がより好ましい。

【０１２１】

（成分Ｎ）酸増殖剤

本発明の感光性樹脂組成物は、感度向上を目的に、（成分Ｎ）酸増殖剤を用いることができる。

本発明において用いる酸増殖剤は、酸触媒反応によって更に酸を発生して反応系内の酸濃度を上昇させることができる化合物であり、酸が存在しない状態では安定に存在する化合物である。このような化合物は、１回の反応で１つ以上の酸が増えるため、反応の進行に伴って加速的に反応が進むが、発生した酸自体が自己分解を誘起するため、ここで発生する酸の強度は、酸解離定数、ｐＫａとして３以下であることが好ましく、２以下であることが特に好ましい。

酸増殖剤の具体例としては、特開平１０－１５０８号公報の段落０２０３～０２２３、特開平１０－２８２６４２号公報の段落００１６～００５５、及び、特表平９－５１２４９８号公報第３９頁１２行目～第４７頁２行目に記載の化合物を挙げることができる。

【０１２２】

本発明で用いることができる酸増殖剤としては、酸発生剤から発生した酸によって分解し、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フェニルホスホン酸などのｐＫａが３以下の酸を発生させる化合物を挙げることができる。

【０１２３】

酸増殖剤の感光性樹脂組成物への含有量は、成分Ｂ１００重量部に対して、露光部と未露光部の溶解コントラストの観点から、１０～１，０００重量部とすることが好ましく、２０～５００重量部とすることがより好ましい。

【０１２４】

（硬化膜の形成方法）

次に、本発明における硬化膜の形成方法を説明する。

本発明における硬化膜の形成方法は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて膜を作製し、

光及び熱の少なくとも一方を付与して硬化膜を形成する方法であれば、特に制限はないが、以下の（１）～（５）の工程を含むことが好ましい。
（１）本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程
（２）塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程
（３）溶剤が除去された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する露光工程
（４）露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程
（５）現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストベーク工程
以下に各工程を順に説明する。

【０１２５】
（１）の塗布工程では、本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して溶剤を含む湿潤膜とする。
（２）の溶剤除去工程では、塗布された上記の膜から、減圧（バキューム）及び／又は加熱により、溶剤を除去して基板上に乾燥塗膜を形成させる。

【０１２６】
（３）の露光工程では、得られた塗膜に波長３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の活性光線を照射する。この工程では、成分Ｂが分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、成分Ａ中に含まれる構成単位（ａ１）中の酸分解性基が分解されて、カルボキシ基が生成する。

【０１２７】
酸触媒の生成した領域において、上記の分解反応を加速させるために、必要に応じて、ＰＥＢ（露光後加熱処理）を行うことができる。ＰＥＢにより、酸分解性基からのカルボキシ基生成を促進させることができる。ＰＥＢを行う場合の温度は、３０℃以上１３０℃以下であることが好ましく、４０℃以上１１０℃以下がより好ましく、５０℃以上９０℃以下が特に好ましい。

【０１２８】
（４）の現像工程では、遊離したカルボキシ基を有する成分Ａを、アルカリ性現像液を用いて現像する。アルカリ性現像液に溶解しやすいカルボキシ基を有する樹脂組成物を含む露光部領域を除去することにより、ポジ画像が形成される。
（５）のポストベーク工程において、得られたポジ画像を加熱することにより、構成単位（ａ１）中の酸分解性基を熱分解しカルボキシ基を生成させ、エポキシ基及び／又はオキセタニル基と架橋させることにより、硬化膜を形成することができる。この加熱は、１５０℃以上の高温に加熱することが好ましく、１８０～２５０℃に加熱することがより好ましく、２００～２５０℃に加熱することが特に好ましい。加熱時間は、加熱温度などにより適宜設定できるが、１０～９０分の範囲内とすることが好ましい。

【０１２９】
ポストベーク工程の前に活性光線、好ましくは紫外線を、現像パターンに全面照射する工程を加えると、活性光線照射により発生する酸により架橋反応を促進することができる。
次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法を具体的に説明する。

【０１３０】
＜感光性樹脂組成物の調製方法＞
成分Ａ、成分Ｂ、及び、（成分Ｃ）溶剤の必須成分を所定の割合でかつ任意の方法で混合し、撹拌溶解して感光性樹脂組成物を調製する。このように調製した感光性樹脂組成物は、孔径０．１μｍ程度のフィルタ等を用いてろ過した後に、使用に供することもできる。

【０１３１】
＜塗布工程及び溶剤除去工程＞
感光性樹脂組成物を、所定の基板に塗布し、減圧及び／又は加熱（プリベーク）により溶媒を除去することにより、所望の乾燥塗膜を形成することができる。前記の基板としては、例えば液晶表示装置の製造においては、偏光板、更に必要に応じて、ブラックマトリ

ックス層、カラーフィルタ層を設け、更に透明導電回路層を設けたガラス板などが例示できる。

基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、スリットコート法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の方法を用いることができる。中でもスリットコート法が大型基板に適するという観点で好ましい。ここで大型基板とは、各辺が１ｍ以上の大きさの基板をいう。

【０１３２】

また、（２）溶剤除去工程の加熱条件は、未露光部における成分Ａ中の構成単位（ａ１）において酸分解性基が分解して、かつ、成分Ａをアルカリ現像液に可溶性としない範囲であり、各成分の種類や配合比によっても異なるが、７０～１２０℃で３０～３００秒間程度であることが好ましい。

【０１３３】

＜露光工程＞

（３）露光工程では、乾燥塗膜を設けた基板に所定のパターンの活性光線を照射することが好ましい。露光はマスクを介して行ってもよいし、所定のパターンを直接描画してもよい。波長３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。露光工程の後、必要に応じてＰＥＢを行う。

活性光線による露光には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、レーザ発生装置などを用いることができる。

水銀灯を用いる場合にはｇ線（４３６ｎｍ）、ｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）などの波長を有する活性光線が好ましく使用できる。水銀灯はレーザに比べると、大面積の露光に適するという点で好ましい。

【０１３４】

レーザを用いる場合には固体（ＹＡＧ）レーザでは３４３ｎｍ、３５５ｎｍが用いられ、エキシマレーザでは３５１ｎｍ（ＸｅＦ）が用いられ、更に半導体レーザでは３７５ｎｍ、４０５ｎｍが用いられる。この中でも安定性、コスト等の点から３５５ｎｍ、４０５ｎｍがより好ましい。レーザは１回又は複数回に分けて、塗膜に照射することができる。

レーザの１パルス当たりのエネルギー密度は０．１ｍＪ／ｃｍ^{2}以上１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。塗膜を十分に硬化させるには、０．３ｍＪ／ｃｍ^{2}以上がより好ましく、０．５ｍＪ／ｃｍ^{2}以上が最も好ましく、アブレーション現象により塗膜を分解させないようにするには、１，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下がより好ましく、１００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下が最も好ましい。

【０１３５】

また、パルス幅は、０．１ｎｓｅｃ以上３０，０００ｎｓｅｃ以下であることが好ましい。アブレーション現象により色塗膜を分解させないようにするには、０．５ｎｓｅｃ以上がより好ましく、１ｎｓｅｃ以上が最も好ましく、スキャン露光の際に合わせ精度を向上させるには、１，０００ｎｓｅｃ以下がより好ましく、５０ｎｓｅｃ以下が最も好ましい。

【０１３６】

更に、レーザの周波数は１Ｈｚ以上５０，０００Ｈｚ以下であることが好ましい。露光処理時間を短くするには、１０Ｈｚ以上がより好ましく、１００Ｈｚ以上が最も好ましく、スキャン露光の際に合わせ精度を向上させるには、１０，０００Ｈｚ以下がより好ましく、１，０００Ｈｚ以下が最も好ましい。

レーザは水銀灯と比べると、焦点を絞ることが容易であり、露光工程でのパターン形成のマスクが不要でコストダウンできるという点で好ましい。

本発明に使用可能な露光装置としては、特に制限はないが、市販されているものとしては、Ｃａｌｌｉｓｔｏ（ブイテクノロジー（株）製）やＡＥＧＩＳ（ブイテクノロジー株式会社製）やＤＦ２２００Ｇ（大日本スクリーン製造（株）製）などが使用可能である。また、上記以外の装置も好適に用いられる。

また、必要に応じて長波長カットフィルタ、短波長カットフィルタ、バンドパスフィル

タのような分光フィルタを通して照射光を調整することもできる。
【０１３７】
＜現像工程＞
（４）現像工程では、アルカリ性現像液を用いて露光部領域を除去して画像パターンを形成することが好ましい。アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩類；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類；ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノールやエタノールなどの水溶性有機溶剤や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。
【０１３８】
現像液のｐＨは、１０．０～１４．０であることが好ましい。
現像時間は、３０～１８０秒間であることが好ましく、また、現像の手法は液盛り法、ディップ法、シャワー法等のいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を１０～９０秒間行い、所望のパターンを形成させることができる。
【０１３９】
＜ポストベーク工程（架橋工程）＞
現像により得られた未露光領域に対応するパターンについて、ホットプレートやオーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば、１８０～２５０℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら５～６０分間、オーブンならば３０～９０分間、加熱処理をすることにより、成分Ａ中の酸分解性基を分解して、カルボキシ基を発生させ、成分Ａ中のエポキシ基及び／又はオキセタニル基である架橋性基と反応して、架橋させることにより、耐熱性、硬度等に優れた保護膜や層間絶縁膜を形成することができる。また、加熱処理を行う際は窒素雰囲気下で行うことにより透明性を向上させることもできる。
なお、加熱処理に先立ち、パターンを形成した基板に活性光線により再露光した後、ポストベークすること（再露光／ポストベーク）により未露光部分に存在する成分Ｂから酸を発生させ、架橋を促進する触媒として機能させることが好ましい。
すなわち、本発明の硬化膜の形成方法は、現像工程とポストベーク工程との間に、活性光線により再露光する再露光工程を含むことが好ましい。
再露光工程における露光は、前記露光工程と同様の手段により行えばよいが、前記再露光工程では、基板の本発明の感光性樹脂組成物により膜が形成された側に対し、全面露光を行うことが好ましい。再露光工程の露光量としては、１００～１，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。
【０１４０】
本発明の有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）表示装置や液晶表示装置としては、前記本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の各種有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置を挙げることができる。
また、本発明の感光性樹脂組成物及び本発明の硬化膜は、前記用途に限定されず種々の用途に使用することができる。例えば、平坦化膜や層間絶縁膜以外にも、カラーフィルタの保護膜や、液晶表示装置における液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサーや固体撮像素子においてカラーフィルタ上に設けられるマイクロレンズ等に好適に用いることができる。
【０１４１】
図１は、本発明の感光性樹脂組成物を用いた硬化膜を絶縁膜、平坦化膜として適用した有機ＥＬ表示装置の一例の構成を示す模式的断面図である。
図１に示す有機ＥＬ表示装置は、ボトムエミッション型の有機ＥＬ表示装置である。
図１中、ガラス基板６上には、ボトムゲート型のＴＦＴ１を形成され、このＴＦＴ１を

覆う状態でSi_3N_4から成る絶縁膜３が形成されている。絶縁膜３に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してＴＦＴ１に接続される配線２（高さ１．０μｍ）が絶縁膜３上に形成されている。配線２は、ＴＦＴ１間又は、後の工程で形成される有機ＥＬ素子とＴＦＴ１とを接続するためのものである。

更に、配線２の形成による凹凸を平坦化するために、配線２による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜３上に平坦化膜４が形成されている。

平坦化膜４上には、ボトムエミッション型の有機ＥＬ素子が形成されている。すなわち、平坦化膜４上に、ＩＴＯからなる第一電極５が、コンタクトホール７を介して配線２に接続させて形成されている。第一電極５は、有機ＥＬ素子の陽極に相当する。

第一電極５の周縁を覆う形状の絶縁膜８が形成されており、この絶縁膜８を設けることによって、第一電極５とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

更に、図１には図示していないが、所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設け、次いで、基板上方の全面にＡｌから成る第二電極を形成し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止し、各有機ＥＬ素子にこれを駆動するためのＴＦＴ１が接続されてなるアクティブマトリックス型の有機ＥＬ表示装置が得られる。

【０１４２】

図２は、本発明の感光性樹脂組成物を用いた硬化膜を適用した液晶表示装置の一例を示す構成を示す模式的断面図である。

図２に示す液晶表示装置は、アクティブマトリックス方式の液晶表示装置である。

図２中、液晶表示装置１０は、背面にバックライトユニット１２を有する液晶パネルであって、前記液晶パネルは、偏光フィルムが貼り付けられた２枚のガラス基板１４，１５の間に配置されたすべての画素に対応するＴＦＴ１６の素子が配置されている。ガラス基板上に形成された各素子には、硬化膜１７中に形成されたコンタクトホール１８を通して、画素電極を形成するＩＴＯ透明電極１９が配線されている。ＩＴＯ透明電極１９の上には、液晶２０の層とブラックマトリックスを配置したＲＧＢカラーフィルタ２２が設けられている。

【実施例】

【０１４３】

次に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「％」は重量基準である。

【０１４４】

＜合成例１＞

冷却管、撹拌機を備えたフラスコに、

２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）７重量部、及び、

ジエチレングリコールエチルメチルエーテル２００重量部

を仕込んだ。引き続き、

メタクリル酸１－エトキシエチル６３．３重量部、

メタクリル酸グリシジル４２．６重量部、

スチレン１５．６重量部、

２－ヒドロキシエチルメタクリレート１９．５重量部、及び、

α－メチルスチレンダイマー３重量部

を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに撹拌を始めた。溶液の温度を７０℃に上昇させ、この温度を５時間保持し共重合体Ａ－１を含む重合体溶液を得た。共重合体Ａ－１のポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）は１２，０００であった。

合成されたポリマーの組成比（モル％）を表１に示す。

共重合体Ａ－１と同様にして表１及び表２に記載のポリマーをそれぞれ合成した。

【０１４５】

＜合成例２～４２＞

使用したモノマー及びその量を変更した以外は、合成例１と同様にして、表１に示す共重合体（Ａ－２）～（Ａ－３４）及び（ａ－１）～（ａ－８）をそれぞれ合成した。合成された各共重合体の組成比（モル％）及びＭｗは、表１及び表２に示した通りである。

【０１４６】

【表１】

	a1		a2	a3		a4					a5						Mw
	MAEVE	MACHOE	GMA	St	α-St	HEMA	HEA	HBMA	HBA	MATHP	MAA	MMA	BzMA	PME	n-HMA	PMI	
A-1	40	—	30	15	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-2	40	—	30	—	15	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-3	40	—	30	15	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-4	40	—	30	15	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-5	40	—	30	15	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-6	40	—	40	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-7	40	—	30	10	—	10	—	—	—	—	5	5	—	—	—	—	12,000
A-8	40	—	30	10	—	10	—	—	—	—	—	—	5	5	—	—	12,000
A-9	40	—	30	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—	5	—	5	12,000
A-10	40	—	30	10	—	10	—	—	—	—	5	—	—	—	5	—	12,000
A-11	25	—	30	20	—	20	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	12,000
A-12	40	—	15	20	—	20	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	12,000
A-13	40	—	30	5	—	15	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	12,000
A-14	40	—	30	15	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	12,000
A-15	40	—	30	—	5	5	—	—	—	—	—	5	15	—	—	—	12,000
A-16	40	—	30	15	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,000
A-17	40	—	30	15	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,000
A-18	—	40	30	15	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-19	—	40	30	—	15	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-20	—	40	30	15	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-21	—	40	30	15	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-22	—	40	30	15	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-23	—	40	40	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,000
A-24	—	40	30	10	—	10	—	—	—	—	5	5	—	—	—	—	12,000
A-25	—	40	30	10	—	10	—	—	—	—	—	—	5	5	—	—	12,000
A-26	—	40	30	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—	5	—	5	12,000
A-27	—	40	30	10	—	10	—	—	—	—	5	—	—	—	5	—	12,000
A-28	—	25	30	20	—	20	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	12,000
A-29	—	40	15	20	—	20	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	12,000
A-30	—	40	30	5	—	15	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	12,000
A-31	—	40	30	15	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	12,000
A-32	—	40	30	—	5	5	—	—	—	—	—	5	15	—	—	—	12,000
A-33	—	40	30	15	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,000
A-34	—	40	30	15	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,000

【０１４７】

【表２】

	a1		a2	a3		a4				a5					Mw
	MAEVE	MACHOE	GMA	St	α-St	HEMA	HEA	HBMA	HBA	MATHP	MAA	MMA	BzMA	PME	Cl-St	
a-1	—	—	30	15	—	15	—	—	—	40	—	—	—	—	—	12,000
a-2	40	—	—	15	—	15	—	—	—	—	10	10	10	—	—	12,000
a-3	40	—	30	—	—	15	—	—	—	—	—	—	15	—	—	12,000
a-4	40	—	30	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	12,000
a-5	—	40	—	15	—	15	—	—	—	—	10	10	10	—	—	12,000
a-6	—	40	30	—	—	15	—	—	—	—	—	—	15	—	—	12,000
a-7	—	40	30	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	12,000
a-8	—	40	30	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	15	12,000

【０１４８】

表１及び表２中の略号は以下の通りである。

ＭＡＥＶＥ：メタクリル酸１－エトキシエチル

ＭＡＣＨＯＥ：１－（シクロヘキシルオキシ）エチルメタクリレート

ＧＭＡ：グリシジルメタクリレート（和光純薬工業（株）製）

Ｓｔ：スチレン（和光純薬工業（株）製）

ａ－Ｓｔ：ａ－メチルスチレン
ＭＡＡ：メタクリル酸（和光純薬工業（株）製）
ＭＭＡ：メチルメタクリレート
ＨＥＭＡ：メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（和光純薬工業（株）製）
ＨＥＡ：アタクリル酸２－ヒドロキシエチル（和光純薬工業（株）製）
ＨＢＭＡ：メタクリル酸４－ヒドロキシブチル
ＨＢＡ：アタクリル酸４－ヒドロキシブチル
ＰＭＥ：メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（日油（株）製、ブレンマーＰＭＥ－２００）
ＢｚＭＡ：ベンジルメタクリレート
ＰＭＩ：N-フェニルマレイミド
ＭＡＴＨＰ：テトラヒドロ－２Ｈ－ピラン－２－イルメタクリレート
ｎ－ＨＭＡ：ｎ－ヘキシルメタクリレート
Ｃｌ－Ｓｔ：クロロスチレン

【０１４９】

（実施例１～５６及び比較例１～１３）

表３及び表４に記載した量（固形分）を、固形分濃度が２０重量％となるようにジエチレングリコールメチルエチルエーテル：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝１：１（重量比）の混合溶剤に溶解させた後、口径０．２μｍのメンブランフィルタで濾過して、実施例１～５６及び比較例１～１３の感光性樹脂組成物をそれぞれ調製した。

【０１５０】

【表３】

	成分A 樹脂		成分B 光酸発生剤		架橋剤		塩基性化合物		密着改良剤		界面活性剤		増感剤	
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量
実施例1	A-1	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例2	A-1	100	B1	5	D1	2.0	E1	0.10	F1	2.0	G3	0.15	—	—
実施例3	A-1	100	B1	5	D1	2.0	E1	0.10	F1	2.0	G3	0.15	H1	3.5
実施例4	A-2	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例5	A-3	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例6	A-4	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例7	A-5	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例8	A-6	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例9	A-7	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例10	A-8	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例11	A-9	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例12	A-10	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例13	A-11	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例14	A-12	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例15	A-13	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例16	A-14	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例17	A-15	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例18	A-16	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例19	A-17	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例20	A-1	100	B1	2.5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例21	A-1	100	B1	6.5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例22	A-1	100	B2	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例23	A-1	100	B3	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例24	A-1	100	B4	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例25	A-1	100	B5	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例26	A-1	100	B6	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例27	A-1	100	B7	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例28	A-1	100	B8	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例29	A-18	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例30	A-18	100	B1	5	D1	2.0	E1	0.10	F1	2.0	G3	0.15	—	—
実施例31	A-18	100	B1	5	D1	2.0	E1	0.10	F1	2.0	G3	0.15	H1	3.5
実施例32	A-19	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例33	A-20	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例34	A-21	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例35	A-22	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—

【０１５１】

【表４】

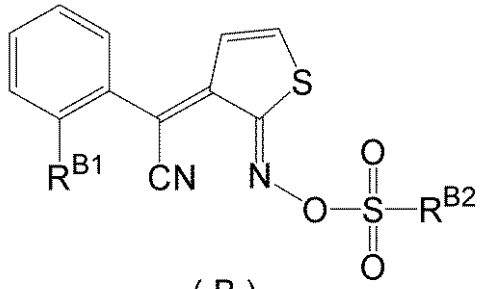
	成分A 樹脂		成分B 光酸発生剤		架橋剤		塩基性化合物		密着改良剤		界面活性剤		増感剤	
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量
実施例36	A-23	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例37	A-24	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例38	A-25	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例39	A-26	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例40	A-27	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例41	A-28	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例42	A-29	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例43	A-30	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例44	A-31	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例45	A-32	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例46	A-33	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
実施例47	A-34	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例48	A-18	100	B1	2.5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例49	A-18	100	B1	6.5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例50	A-18	100	B2	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例51	A-18	100	B3	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例52	A-18	100	B4	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例53	A-18	100	B5	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例54	A-18	100	B6	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例55	A-18	100	B7	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
実施例56	A-18	100	B8	5	—	0.0	E1	0.10	F1	2.0	G1	0.15	—	—
比較例1	a-1	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例2	a-2	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例3	a-3	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例4	a-4	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例5	A-2	100	b1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例6	A-2	100	b2	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例7	A-2	100	b3	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例8	A-2	100	b4	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例9	A-2	100	b5	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例10	a-5	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例11	a-6	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例12	a-7	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—
比較例13	a-8	100	B1	5	—	0.0	E1	0.10	—	0.0	G2	0.15	—	—

【０１５２】

表３及び表４中の各成分における使用量の単位は、重量部である。表３及び表４中の略号は、以下の通りである。

【０１５３】

【表５】



（Ｂ）

	R^{B1}	R^{B2}
B1	CH_3	$n\text{-}C_3H_7$
B2	CH_3	$n\text{-}C_8H_{17}$
B3	CH_3	p-Tol
B4	CH_3	10-カンホリル
B5	CH_3	CH_3
B6	CH_3	CF_3
B7	H	CH_3
B8	CH_3	フェニル
b1	CH_3	$n\text{-}C_9H_{19}$
b2	CH_3	p-クロロフェニル

【０１５４】

＜Ｂ７の合成＞

水酸化カリウム（ＫＯＨ）１４ｇをメタノール５０ｍｌに溶解した。この溶液に、フェニルアセトニトリル７．１ｍｌ、続いてメタノール３０ｍｌに溶解した２－ニトロチオフェン１０ｇを加えた。反応混合物を氷浴中で１０分間撹拌後、撹拌しながら水２００ｍｌを加えた。生じた溶液を、水５０ｍｌ中の酢酸５５ｍｌの添加により酸性にして、酢酸エチルで抽出した。有機相を塩化ナトリウム溶液で洗浄して、$MgSO_4$で乾燥した。溶媒を留去後、残渣を、酢酸エチル－ヘキサン（１：３）によるシリカゲルのカラムクロマトグラフィー、及び、トルエンからの再結晶により精製した。橙色の結晶の形態で得た。

上記橙色結晶５ｇをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）５０ｍｌに溶解して氷浴中で冷却した。トリエチルアミン４．６ｍｌを溶液に添加後、メタンスルホニルクロリド１．９ｍｌを、温度を５℃未満に維持しながら滴下により加えた。

反応混合物を氷浴中で冷却しながら３０分間撹拌した。反応混合物を水２００ｍｌ中に注ぎ入れ、酢酸エチルで抽出した。有機相を塩酸溶液及び塩化ナトリウム溶液で洗浄した。有機相を$MgSO_4$で乾燥し、溶媒を留去して、トルエンからの再結晶により残渣を精製し、Ｂ７を得た。

【０１５５】

＜Ｂ１～Ｂ６、Ｂ８、ｂ１及びｂ２の合成＞

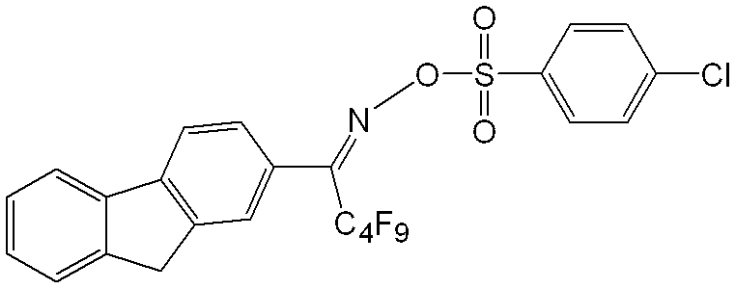
合成原料を対応する化合物に変更した以外は、Ｂ７の合成と同様な方法により、Ｂ１～Ｂ６、Ｂ８、ｂ１及びｂ２をそれぞれ合成した。

【０１５６】

ｂ３：下記に示す化合物

【０１５７】

【化２６】



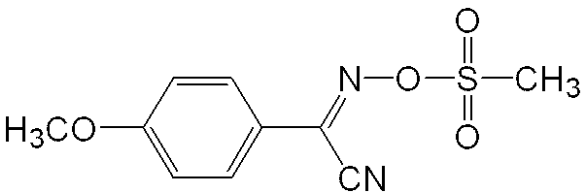
【０１５８】

ｂ４：４，７－ジ－ｎ－ブトキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート

ｂ５：ＰＡＩ－１００１（みどり化学（株）製）

【０１５９】

【化２７】



PAI - 1001

【０１６０】

Ｄ１：ＪＥＲ－１５７Ｓ７０（多官能ノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量２００～２２０ｇ／ｅｑ）、ジャパンエポキシレジン（株）製）

Ｅ１：ジアザビシクロウンデセン

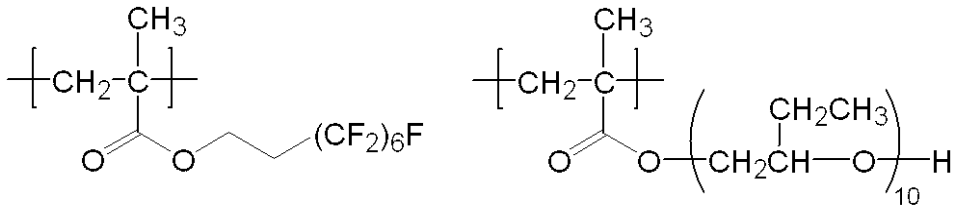
Ｆ１：３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－４０３（信越化学工業（株）製）

Ｇ１：ＰｏｌｙＦｏｘ　ＰＦ－６３２０（フッ素系界面活性剤、ＯＭＮＯＶＡ社製）

Ｇ２：下記構造の化合物Ｗ－３

【０１６１】

【化２８】



20重量%　80重量%

Mw : 1,500

W - 3

【０１６２】

Ｇ３：ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤（ＫＦ－６０１２、信越化学工業（株）製）

Ｈ１：ジブトキシアントラセン（川崎化成工業（株）製）

【０１６３】

得られた実施例１～５６及び比較例１～１３の感光性樹脂組成物を、以下の評価方法により、それぞれ評価した。評価結果を表６及び表７に示す。

【０１６４】

＜アミン吸着量の評価＞
１０ｃｍ×１０ｃｍのガラス基板（コーニング１７３７、０．７ｍｍ厚（コーニング社製））上に、各感光性樹脂組成物をスリット塗布した後、９０℃／１２０秒ホットプレート上で加熱により溶剤を除去し、膜厚３．０μｍの感光性樹脂組成物層を形成した。
得られた感光性樹脂組成物層を、キヤノン（株）製ＰＬＡ－５０１Ｆ露光機（超高圧水銀ランプ）で積算照射量が１００ｍＪ／ｃｍ^2（照度：２０ｍＷ／ｃｍ^2、ｉ線）となるように露光し、その後、この基板をオーブンにて２３０℃で１時間加熱して硬化膜を得た。硬化膜をモノエタノールアミン／ジメチルスルホキシド溶液（製品名ＴＯＫ１０６、東京応化工業（株）製）に６０℃１０分間浸漬させた。この基板を水洗・乾燥した後に、２０ｇの８０℃純水で１時間洗浄した水溶液をアミン吸着量評価用サンプルとする。本サンプルに含まれるモノエタノールアミン量を、ＨＩＣ－ＮＳノンサプレッサイオンクロマトグラフ（（株）島津製作所製）を用いて定量した。評価基準は下記の通りである。アミン量は少ないほど好ましく、Ａ～Ｃが実用範囲である。
Ａ：１００μｇ以下
Ｂ：１００μｇ以上２００μｇ未満
Ｃ：２００μｇ以上５００μｇ未満
Ｄ：５００μｇ以上
【０１６５】
＜表示装置の作製・評価＞
特許３３６２００８号公報に従い、得られた感光性樹脂組成物により形成した硬化膜を層間絶縁膜として用いて液晶表示装置を作製した。更に、焼きつき試験により性能を評価した。
表示装置に白黒ストライプのチェッカーパターンを表示させ、５分保持後にグレー表示に切り替え、残像の消失する時間計測した。評価基準は下記の通りである。時間が短いほど好ましく、Ａ～Ｃが実用範囲である。
Ａ：１０秒未満で残像が消失した（最良）。
Ｂ：１０秒以上３０秒未満で残像が消失した（良）。
Ｃ：３０秒以上６０秒未満で残像が消失した（許容範囲）。
Ｄ：残像の消失までに６０秒以上の時間が必要であった（不適）
【０１６６】
＜感度の評価＞
ガラス基板（コーニング１７３７、０．７ｍｍ厚（コーニング社製））上に、各感光性樹脂組成物をスリット塗布した後、９０℃／１２０秒ホットプレート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚３．０μｍの感光性樹脂組成物層を形成した。
次に、得られた感光性樹脂組成物層を、キヤノン（株）製ＰＬＡ－５０１Ｆ露光機（超高圧水銀ランプ）を用いて、所定のマスクを介して露光した。そして、露光後の感光性組成物層を、アルカリ現像液（０．４重量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で２３℃／６０秒間現像した後、超純水で２０秒リンスした。
これらの操作により１５μｍのラインアンドスペースを１：１で解像する時の最適ｉ線露光量（Ｅｏｐｔ）を感度とした。なお、評価基準は下記の通りである。Ａ及びＢが実用上問題のないレベルである。
Ａ：５０ｍＪ／ｃｍ^{2}未満
Ｂ：５０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上８０ｍＪ／ｃｍ^{2}未満
Ｃ：８０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上
【０１６７】

【表６】

	アミン吸着量の評価	表示装置における焼きつき試験評価	感度の評価
実施例１	A	A	A
実施例２	A	A	A
実施例３	A	A	A
実施例４	B	B	A
実施例５	B	B	A
実施例６	B	B	A
実施例７	B	B	A
実施例８	A	A	A
実施例９	A	A	A
実施例１０	A	A	A
実施例１１	A	A	A
実施例１２	A	A	A
実施例１３	B	B	A
実施例１４	B	B	A
実施例１５	B	B	A
実施例１６	B	B	A
実施例１７	C	C	A
実施例１８	A	A	A
実施例１９	A	A	A
実施例２０	A	A	A
実施例２１	A	A	A
実施例２２	B	B	A
実施例２３	A	A	A
実施例２４	B	B	A
実施例２５	B	B	A
実施例２６	B	B	A
実施例２７	B	B	A
実施例２８	B	B	A
実施例２９	A	A	A
実施例３０	A	A	A
実施例３１	A	A	A
実施例３２	B	B	A
実施例３３	B	B	A
実施例３４	B	B	A
実施例３５	B	B	A

【０１６８】

【表７】

	アミン吸着量の評価	表示装置における焼きつき試験評価	感度の評価
実施例36	A	A	A
実施例37	A	A	A
実施例38	A	A	A
実施例39	A	A	A
実施例40	A	A	A
実施例41	B	B	A
実施例42	B	B	A
実施例43	B	B	A
実施例44	B	B	A
実施例45	C	C	A
実施例46	A	A	A
実施例47	A	A	A
実施例48	A	A	A
実施例49	A	A	A
実施例50	B	B	A
実施例51	A	A	A
実施例52	B	B	A
実施例53	B	B	A
実施例54	B	B	A
実施例55	B	B	A
実施例56	B	B	A
比較例1	D	D	C
比較例2	D	D	A
比較例3	D	D	A
比較例4	D	D	A
比較例5	D	D	A
比較例6	D	D	A
比較例7	D	D	A
比較例8	D	パターン作製不可	C
比較例9	D	D	A
比較例10	D	D	A
比較例11	D	D	A
比較例12	D	D	A
比較例13	D	D	A

【０１６９】

なお、比較例８の表示装置における焼きつき試験評価においては、感度が低く、パターンを作製することができなかった。

【０１７０】

本発明の感光性樹脂組成物によれば、モノエタノールアミンの吸着量の少ない硬化膜が得られる。一方、比較例における各感光性樹脂組成物のように、成分Ａの構造や成分Ｂの構造が、本発明とわずかでも異なるとモノエタノールアミンの吸着量の少ない硬化膜は得られない。

また、本発明の感光性樹脂組成物から作製した層間絶縁膜を有する表示装置は、高品位

な表示が可能であることが分かった。一方、比較例における各感光性樹脂組成物では満足な表示装置が得られないことが分かった。

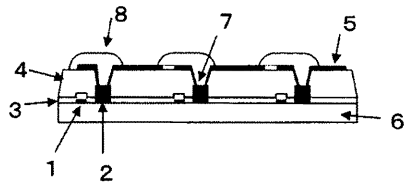
更に、本発明の感光性樹脂組成物は、高感度であることが分かった。

【符号の説明】

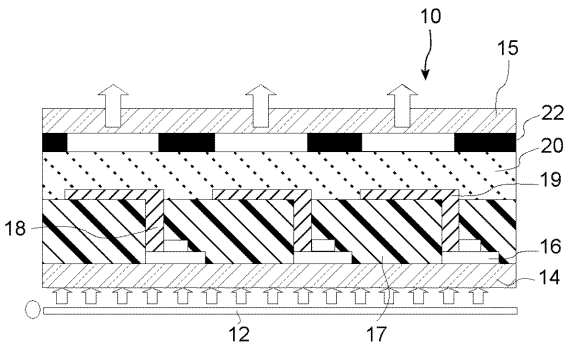
【０１７１】

１：ＴＦＴ（薄膜トランジスタ）
２：配線
３：絶縁膜
４：平坦化膜
５：第一電極
６：ガラス基板
７：コンタクトホール
８：絶縁膜
１０：液晶表示装置
１２：バックライトユニット
１４，１５：ガラス基板
１６：ＴＦＴ
１７：硬化膜
１８：コンタクトホール
１９：ＩＴＯ透明電極
２０：液晶
２２：カラーフィルタ

【図１】



【図２】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 2H125 AE14P AF21P AF35P AF52P AH05 AH06 AH07 AJ14X AJ14Y AJ43Y
AJ44Y AJ54Y AJ63Y AJ64X AJ64Y AJ70Y AJ85Y AM26P AM27P AM66P
AN29P AN36P AN39P AN82P BA01P BA05P BA11P BA26P BA32P BA33P
CA22 CA24 CB06 CC03 CC15